BEITRAG

zur

Fluorfrage der Zahn- und Knochenaschen.

(Aus dem pharmakologischen Institut zu München.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

in der

gesammten Medicin,

verfasst und einer

Hohen medicinischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Harms

cand. med.

München.

Druck von R. Oldenbourg

1899.

BEITRAG

zur

Fluorfrage der Zahn- und Knochenaschen.

(Aus dem pharmakologischen Institut zu München.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

in der

gesammten Medicin,

verfasst und einer

Hohen medicinischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Harms

cand. med.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1899.

Referent:

Herr Professor Dr. von Tappeiner.

Seinem Vater

Herrn Bankdirektor August Harms

gewidmet.

Zum ersten Male hat zu Anfang dieses Jahrhunderts Morichini[1]) auf das Vorhandensein von Fluor im Knochen, speciell im fossilen Elfenbeinknochen hingewiesen. Nach ihm beschäftigten sich eine grössere Anzahl Chemiker mit der Untersuchung auf Fluor im normalen Knochen, ohne jedoch zu einem nur einigermaassen übereinstimmenden Resultate zu gelangen. Die Einen leugneten das Vorkommen von Fluor überhaupt ganz,[2])[3]) während Andere sogar 8% annahmen.[4])

Wissenschaftlichen Werth haben aber die meisten dieser Angaben nicht, da die einen dadurch zustande kamen, dass man einfach den bei den Knochenanalysen sich ergebenden Fehlbetrag*) von 1—2% theilweise oder ganz gleich Fluor setzte,[5]) während die Analytiker wegen der Unvollkommenheit der derzeitigen Methoden zu keinem einwandfreien Resultate gelangen konnten. Eine Ausnahme machen nur die neueren Arbeiten, besonders die Untersuchungen von Gabriel,[6]) Carnot[7]) und Thomas Wilson,[19]) wenn auch ihre Resultate keineswegs übereinstimmen. Von letzteren Forschern fand Carnot[7]) im

Schenkelknochen Mensch	Kopf Mensch	Schenkel Ochse	Seekuh	Schenkel Elephant	Zahn Elephant	Elfenbein
Fl 0,17	0,18	0,22	0,31	0,24	0,21	0,10 Fl

*) Nach Gabriel[6]) enthält die Knochenasche im Durchschnitt

CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	CO_2	Cl	Summa
53,67	1,56	0,25	1,13	41,55	0,59	0,10	98,85

und Thomas Wilson[19]) im

Femur Mittelst. Mensch	Femur Kopf Mensch	Ochsen-knochen	Mensch-Rippe	Kalbs-knoch.	Elephan-ten-knochen	Dentin Elephant	Elfen-bein
0,17	0,18	0,22	0,25	0,23	0,23	0,21	0,10 Fl

während bei Gabriel die gefundenen Fl-Werthe unter das Niveau von Carnot's Zahlen sinken. Nach letzterem sollen sie in der Regel nicht über 0,05% hinausgehen und nur ausnahmsweise, wie bei Rinderzähnen knapp an 0,1% heranreichen.

Aus diesem Grunde, und weil einige orientirende Analysen von Brandl und von Tappeiner[8]) die von den oben genannten Forschern gefundenen Zahlen als zu hoch annehmen liessen, wurde mir von Herrn Professor von Tappeiner die ehrenvolle Aufgabe gestellt, noch einmal Untersuchungen über den Fluorgehalt der Zahn- und Knochenaschen anzustellen, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zusammengestellt sind.

Es sei mir gleich an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor von Tappeiner für die Ueberlassung dieser Arbeit und des unter seiner Aufsicht stehenden Laboratoriums, sowie für seine liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso fühle ich mich Herrn Professor Brandl in München für seine wiederholten fördernden Rathschläge und Anweisungen und das meiner Arbeit jederzeit bewiesene Interesse zu tiefstem Danke verpflichtet.

Zur Untersuchung auf Fluor stehen uns zur Zeit folgende Methoden zur Verfügung:

I. Die Aetzmethode.

Von den bekannten Methoden ist die Aetzmethode die älteste und einfachste, die auch Gabriel bei seiner Arbeit verwerthete. Der Vorgang dabei ist folgender: Durch möglichst wasserfreie Schwefelsäure wird unter gelindem Erwärmen während mehrerer Stunden im Platintiegel das Fluor aus den Fluoriden als Fluorwasserstoff ausgetrieben, welcher dann unter Bildung von Siliciumfluorid eine über den Tiegel gelegte Glasplatte, die vorher

mit Freilassung einer kleinen Figur vollständig mit Wachs überzogen war, anätzt. Aus der Stärke der eingetretenen Aetzung, die bei kleinen Fluormengen nur hauchartig zu sein braucht, schliesst man dann approximativ auf den Fluorgehalt. Gabriel, der über 60 Aetzversuche anstellte, fand, dass man bei peinlicher Innehaltung aller für das Zustandekommen der Reaction nothwendigen und günstigen Bedingungen in 1,0 Substanz, eben noch 0,05% Fl, das heisst 0,0005 g qualitativ nachweisen kann. Da aber das Auftreten von Hauchbildern auch andere Ursachen der Entstehung haben kann, so kann daraus, dass sie nicht erhalten werden, zwar auf die Abwesenheit, nicht aber mit gleicher Bestimmtheit aus ihrem Erscheinen auf die Anwesenheit des Fluors geschlossen werden.[9]) J. Nicklès behauptet sogar, dass alle Säuren, die FlH entwickeln, für sich allein Glas anätzen; für Böhmisches Glas fand Fresenius diese Angabe jedoch unzutreffend.

II.

F. von Kobell[10]) bestimmte in SiO_2-freien Substanzen den Fl-Gehalt aus dem Gewichtsverlust, den sein Apparat aus Böhmischem Glase, dessen chemische Zusammensetzung bekannt war, bei Einwirkung der aus der Substanz freigemachten HFl erleidet. Die Richtigkeit dieses Verfahrens ist indess noch direkt zu beweisen.

III.

Carnot[10]) bestimmt Fl als K_2SiFl_6. Die Fl-haltige Substanz wird mit Fl-freiem gepulverten Quarzsand, beides gut getrocknet, mit concentrirter H_2SO_4 behandelt, und das entstehende $SiFl_4$ durch einen trockenen Luftstrom in ein leeres, dann (bei Gegenwart von Chloriden) in ein zweites mit wasserfreiem $CuSO_4$-Bimstein gefülltes U-Rohr getrieben. Darauf hat es den Carnotschen Recipienten zu passiren, in dem über einer Hg-Schicht 20 cm ein 10proc. FlK-Lösung sich befinden. Das zuführende Glasrohr, das wie die übrigen Glasapparate Fl-frei sein muss, endet erst 2 bis 3 mm unter der Hg-Schicht. Schliesslich wird der hindurchgeleitete Luftstrom noch durch eine neutrale Lakmuslösung geleitet, um zu controlliren, dass alles $SiFl_4$ gebunden

ist. Dabei soll soviel Substanz angewandt werden, dass die Fl-Menge nicht unter 0,1 herabgeht.

Aus dem Recipienten wird die Flüssigkeit, in welcher das $SiFl_4$ als K_2SiFl_6 gelöst ist, vom Quecksilber sorgfältig abgespült (die Gesammtmenge soll 100 ccm nicht übersteigen) und in einem verschliessbaren Gefässe mit dem gleichen Volumen 90 proc. Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das K_2SiFl_6 als gallertiger Niederschlag ab, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Spiritus ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird.

Van Bemmelen[12]) fand nach dieser Methode bei Controllversuchen mit 210,1 mg $KaFl_2$ statt 48,72% Fluor 48,42% und bei 204,5 mg statt 48,72% Fluor 48,32%.

Wrampelmeyer[13]) fand bei Analysirung von 0,2 g K_2SiFl_6 93,8 und 93,5% der angewandten Substanz wieder. Auch Thomas Wilson[19]) benützte zu den Knochenanalysen die Carnot'sche Methode.

IV.

Die Wöhler-Fresenius'sche Methode[14]), von Brandl[15]) vereinfacht: Die zu untersuchende Substanz wird, gut gepulvert und getrocknet, mit Fl-freiem Quarzsand verrieben und dann mit wasserfreier Schwefelsäure bei 150 bis 170° im Glaskolben auf dem Oelbade unter beständigem Umschütteln 1 bis $1^1/_2$ Stunden behandelt. Gleichzeitig wird das entstehende $SiFl_4$ durch einen langsam eingeleiteten, gut getrockneten Luftstrom aus dem Kolben und dann durch ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr getrieben, um etwa mit übergerissener H_2SO_4 möglichst zurückzuhalten. Bei Gegenwart eines Chlormetalles schaltet man zweckmässig nach dieser Röhre noch eine weitere ein, welche mit wasserfreiem Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium gefüllt ist. Darauf passirt der $SiFl_4$-haltige Luftstrom eine mit befeuchteten Bimssteinstückchen beschickte, sodann eine zur Hälfte mit Natronkalk, zur andern Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre. Sobald das $SiFl_4$ mit den von den Bimssteinstückchen ausgehenden

Wasserdämpfen in Berührung kommt, wird es in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff zerlegt:

$$\begin{array}{r|l} 2\,H_2O & \\ 2\,(O & H_2) \\ Si & Fl_4 \\ & 2\,SiFl_4 \end{array}$$

$$Si(OH)_4 + 2\,H_2SiFl_6$$

Die freigewordene Kieselsäure setzt sich dabei in Gestalt eines Ringes an der Wand des Condensationsrohres an. Diese Methode hat den Vortheil, dass sie directe Wägungen zulässt und recht genaue Resultate gibt, wie aus Arbeiten von Brandl,[16]) Brandl und Tappeiner,[8]) Wingard[17]) und Casares[18]) hervorgeht. So fand Brandl, um ein Beispiel anzuführen, bei Analysirung von Thomsenolith bei Anwendungen von

0,3405 g 50,65 % Fl
0,2255 » 50,62 » » } statt 51,26 % Fl
0,2463 » 50,61 » »

und Brandl und Tappeiner bei Analysirung von 300 ccm Hundeharn, dem 0,1 g Na Fl zugesetzt war, in zwei Versuchen 0,0946 Na Fl resp. 0,0977 statt 0,1000.

Die Voraussetzung für genaue Resultate ist, dass das gebildete $SiFl_4$ nicht zuweit hinter 0,1 zurückbleibt.

Um auch noch kleinere Mengen wenigstens qualitativ noch recht deutlich nachweisen zu können, bringt Brandl ein an dem einen Schenkel etwas verjüngtes **U**-Rohr in Vorschlag, bei dem das zuführende Glasrohr in eine Spitze ausgezogen wird, vgl. Fig. 1.

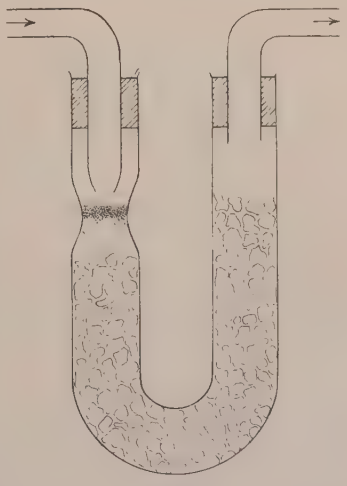

Fig. 1.

Casares[18]) benützte bei seinen Bestimmungen statt des mit Bimsstein gefüllten **U**-Rohres ein Schenkelrohr von 2 bis 4 mm Durchmesser mit zwei eingeblasenen Kugeln (vgl. Fig. 2) in das einige Tropfen Wasser gebracht werden. Streicht hierbei $SiFl_4$ hindurch, so setzt sich der Reactionsring etwas

oberhalb des Wassers an. Dieses Casares'sche Röhrchen fand ich qualitativ ebenso gut wie das Fresenius'sche und anscheinend genauer als das Brandl'sche arbeitend. Da mir ein Versuch mit Knochenasche klar zeigte, dass die vorhandenen Fl-Mengen viel zu gering waren, um sich direct wägen zu lassen, griff ich zu folgendem Hilfsmittel. Ich machte mit möglichster Sorgfältigkeit eine Verreibung von 10,0 ganz reinem Quarzsande und 0,1 $CaFl_2$ und bestimmte mit abgewogenen Mengen dieser Verreibung die unterste Grenze, die noch deutlich eine qualitative Reaction gab, um mit den Aschen ebenso zu verfahren und dann den Fl-Gehalt beider gleich zu setzen. Hierbei ergab sich:

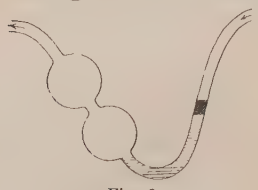

Fig. 2.

Angew. Fl_2Ca	mit Fl	in Sand	Reaction
0,00154	0,00075	4,998	+
0,00144	0,00070	4,998	+
0,00129	0,00063	4,998	+
0,00119	0,00058	4,998	+(eben noch sichtbar)

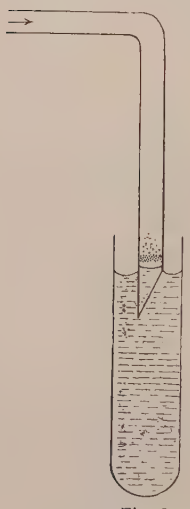

Fig. 3.

Was das Casares'sche Rohr betrifft, so hat es, besonders wenn es sich um kleine Mengen Fl-handelt, den Nachtheil, dass, auch bei ganz behutsamem Durchleiten, durch das Stossen des Wassers der Reactionsring leicht weggewaschen wird. Um diesen Nachtheil wenigstens bei qualitativen Analysen zu beseitigen, versuchte ich mit gutem Erfolge, aber erst gegen Ende meiner Arbeit, folgende Anordnung: Eine einfach rechtwinkelig abgebogene Glasröhre von 5 mm lichter Weite wird an dem einen Ende abgeschrägt und in ein enges Reagenzglas mit destillirtem Wasser getaucht, jedoch nur so tief, dass der obere Theil der Abschrägung eben noch vom Wasser bedeckt ist (vergl. Fig. 3). Findet jetzt wirklich ein Ansaugen statt, so wird es sofort dadurch unschädlich gemacht, dass ein Theil der Oeffnung des Röhrchens vom Wasser entblösst wird und nun nur Luft hineinsteigen kann. Auf

diese Weise ist es unmöglich, dass der Reactionsring weggespült wird.

Doch benützte ich dieses Röhrchen, wie angeführt, erst, nachdem der grösste Theil meiner Analysen bereits ausgeführt war. Vorher bediente ich mich eines in eine Spitze ausgezogenen Röhrchens. Wenn hierbei die Reactionsgrenze auch ebenso tief gefunden wurde, wie bei Anwendung von Fig. 3, so ist es mir, besonders am Anfang, mehrere Male vorgekommen, dass der bereits vorhandene Ring weggeschwemmt wurde.

Ich gebe jetzt die mit der Fl_2Ca-Verreibung gefundenen qualitativen Endresultate bei Anwendung der in eine Spitze ausgezogenen Röhre wieder, welche auch bei den später anzugebenden Zahlen verwendet wurde:

$CaFl_2$ angew. in mg	1,47	1,32	1,11	1,06	1,01	1,00	0,96	0,93	0,83	0,65	0,63	0,54
Fl angew. in mg .	0,72	0,64	0,54	0,52	0,49	0,49	0,47	0,43	0,40	0,32	0,30	0,26
Reaction	+	+	+	+	+	+	+	+	?	−	−	−

Es ergibt sich also, dass noch 0,00043 g Fl nachweisbar sind. Diese Zahlen findet man nur bei ganz sorgsamer Operation, insbesondere bei völliger Trockenheit der benützten Utensilien (Spülen der Instrumente mit Alkohol und Aether, Ausglühen des Sandes etc., Eindampfen der verwendeten H_2SO_4), ferner bei ganz langsamem Durchleiten der gut getrockneten Luft und beständigem Umschütteln des Kölbchens. Als Substanzkolben eignet sich am besten ein Erlenmeyer, da man bei dessen Umschwenken am leichtesten das Hinaufspritzen der H_2SO_4 an den Stopfen und dadurch das Freiwerden von H_2O verhütet.

Da es bei den bisher angestellten Analysen, soviel mir bekannt, noch nicht gelungen 0,00043 g Fl nachzuweisen, hielt ich die vorher beschriebene Glasröhre am geeignetsten, um mir bei meiner Aufgabe Aufschluss über den Fl-Gehalt zu geben. Im Laufe derselben habe ich 69 Analysen ausgeführt und mich dabei wiederholt davon überzeugt, dass H_2SO_4 und SiO_2 allein niemals eine Reaction gaben, das Auftreten derselben bei Verwerthung von Aschen also stets beweisend für Fl sein muss.

Die von mir verwandten Aschen sind zum Theil nach der üblichen Art durch Verkohlung dargestellt, zum anderen Theil mit dem von Gabriel[6]) empfohlenen Glycerinnatron. Von einer Lösung von NaOH in Glycerin (30:1000) werden 75 ccm mit 10—15 g feingemahlenen, getrockneten und im Soxhlet'schen Entfettungsapparate entfetteten Knochen- oder Zahnpulver im Kölbchen während 2 Stunden auf 200° erhitzt. Darauf wird der etwas abgekühlte Inhalt in eine Schaale mit 500 ccm heissem Wasser entleert und sorgfältig ausgewaschen. Nachdem die Procedur zum zweiten Male wiederholt ist, da beim ersten Male stets noch etwas organische Substanz zurückbleibt, wird die Asche zur Zerstörung der Carbonate mit Essigsäure schwach angesäuert. Schliesslich wäscht man solange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser ganz neutral reagirt, und trocknet bei 110°. Diese Art der Aschendarstellung ist bequemer, schneller und billiger als die langwierige Verkohlung.

Einen Unterschied an Fl-Gehalt konnte ich bei beiden Aschenarten nicht constatiren und gebe deshalb die Resultate derselben zusammengestellt wieder.

Von Knochenaschen wurden untersucht: Kalbsschädelknochen, Rinderknochen (letztere von Herrn Professor Brandl seinerzeit verascht und mir von Herrn Professor von Tappeiner in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt), ferner Schweinsschädel und Kaninchenskelett; von Zahnaschen: Kalb, Mensch, Schwein und Hund.

Es ergab sich bei Kalbsschädelknochen:

Asche in g	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0	8,0	9,0	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Resultat	—	—	—	—	—	—	—	+	?	+	+	ungiltig	+	+

bei Rinderknochen (von Brandl nur durch Verkohlung dargestellt):

Asche in g	7,0	8,0	8,0	9,5	11,5
Resultat	—	?	+	+	+

bei Schweinsschädelknochen:

Asche in g	10,0	8,0	6,0	4,0	
Resultat	+	+	+	+	eben noch erkennbar

bei Kaninchenskelettknochen:

Asche in g	10,0	5,0	3,5	2,0	1,5
Resultat	+	+	+	+	−

bei Kalbszahnasche:

Asche in g	10,0	9,0	8,0	7,0	6,5	6,0
Resultat	+	+	+	−	−	−

bei Menschenzahnasche:

Asche in g	10,0	8,7	7,5	7,0
Resultat	+	+	+	−

bei Schweinszahnasche:

Asche in g	11,0	10,0	8,0	6,0	geht schätzungsweise
Resultat	+	+	+	+	noch bis 4,0 herab

bei Hundezahnasche:

Asche in g	10,0	8,0	6,0	5,0	3,8
Resultat	+	+	+	+	−

Die Schlussreactionen zusammengestellt traten also ein bei Knochenaschen:

von	Kalbsschädel	Rind	Schweinskopf	Kaninchen
bei g	9,0	8,0	4,0	2,0

Zahnaschen:

von	Kalb	Mensch	Schwein	Hund
bei g	8,0	7,5	etwa 4,0	5,0

d. h. in % ausgedrückt (0,00043 Fl als Endreaction angenommen).

für Knochen:

Kalb	Rind	Schwein	Kaninchen
% 0,005	0,005	0,018	0,022 %

für Zähne:

Kalb	Mensch	Schwein	Hund
% 0,005	0,006	0,018	0,009 %

Das Resultat meiner Arbeit ist demnach:

1. Die Fresenius'sche Methode reicht mit geringen Abänderungen aus, um noch ganz minimale Fl-Mengen qualitativ nachzuweisen.
2. Die von Carnot, Thomas Wilson und Gabriel angegebenen Fl-Mengen in Knochen und Zähnen erscheinen nach meiner Untersuchung viel zu gross. Die von mir analysirten Knochen und Zähne enthalten zwar sämmtlich etwas Fl, der Gehalt desselben schwankt jedoch nur zwischen 0,022 und 0,005%. Da die übrigen Bestandtheile der Knochen- und Zahnaschen bei den verschiedenen Säugethieren sich im Gegensatze hierzu in der Menge aber ziemlich constant vorfinden, dürften die geringen unconstanten Fl-Mengen nur als accessorischer Bestandtheil, d. h. nicht zur Constitution gehörig, aufgefasst werden, was um so wahrscheinlicher erscheint, weil nach von Tappeiner und Brandl etwa aufgenommene lösliche Fl-Salze sich in Gestalt mikroskopischer Krystalle im Knochen als $Ca\,Fl_2$ ablagern.

Benutzte Literatur.

1) Morichini, Mem. math. e di fisica della science Bd. 10.
2) Fourcroy et Vauquelin, Ann. de Chimie et de Phys. Bd. 55.
3) Wallaston, Journ. of nat. Philosophy, Chemistry and the Arts Bd. 13.
4) Hiller, Landwirthsch. Versuchsstation Bd. 31.
5) Heintz, Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. Bd. 77.
6) Gabriel, Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 18.
7) Carnot, Compt. Rend. Bd. 114 S. 750, 1003, 1189.
8) Brandl u. Tappeiner, Zeitschr. f. Biol. Bd. 10.

9) Fresenius, Anleitung zur qualit. chem. Analyse 1895, S. 283.
10) v. Kobel, Journal f. prakt. Chem. 92, 385 und Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 204.
11) Carnot, Compt. Rend. 114 p. 750.
12) Van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 15 S. 89.
13) Wrampelmeyer, Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 32 S. 550 und Bd. 33 S. 53, 54.
14) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 84 S. 435.
15) Miller u. Kiliani, Lehrb. d. anal. Chem. Bd. 84 S. 435.
16) Brandl, Liebig's Annalen 213, 2.
17) Wingard Chem. Zusammensetzung der Humitmineralien. München 1884, Universitätsdruckerei und Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 24 S. 344.
18) José Casares, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 34 S. 546.
19) Thomas Wilson, The American naturaliste 1895, Bd. 29: on the presence of Fluorine as a test for the fossilization of animal bones.

Alphabetische Zusammenstellung weiterer Literatur.

Acby, Kolbes Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5, 6, 7 u. 9.
Bein, Fresenius Zeitschr. f. 87: 26, 733.
Berzelius, Ann. de Chimie et de Phys. Bd. 61 u. Gilberts Ann. Bd. 53.
v. Bibra, Chem. Unters. über Knochen etc. Schweinfurt 1844.
Boussingault, Ann. de Chimie et de Phys. Bd. 16.
Carnot, Compt. Rend. 114 p. 750, 1003, 1189 und 115, p. 243.
Cossa, Atti de Reale Acc. dei Lincei Ser. 3 Bd. 3.
Daubeny, Philos. Magazine Bd. 25.
Deltow, Bull. Ass. Belge Chimique Bd. 6.
Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19.
Girardin u. Preisser, Compt. Rend. Bd. 15.
Hoppe-Seyler, Archiv f. path. Anat. u. Physiol. Bd. 24.
Jannasch, Americ. Journ. Se. 94. Ref. im chem. Centralbl. 2, 808.
John, Bull. de la Soc. imp. des Nat. de Moscou 1893.
Klaproth, Gehlens Journ. Bd. 3.
Kühne, Phys. Chemie 1868, S. 397.
Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 27.
Marchetti, Americ. Journ. Se. (95) 9, 267 u. Fresenius Zeitschr. (96) 35, 578.
Middleton, Phil. Magazine Bd. 25.
Morichini u. Gay-Lussac, Ann. de Chimie et de Phys. Bd. 57.
Nillson, Ber. d. deutschen chem. Ges. (87) 20, 1689.
Oettel, Fresenius Zeitschr. (82) 21, 120 und 25, 59.
Offermann, Zeitschr. f. angew. Chem. (90) 615.
Ost, Ber. d. deutschen chem. Ges. (93) 26, 151.
Penfield, Americ. Journ. Se (94). Ref.: Chem. Centralbl. 2, 808.
Petersen, Journ. f. prakt. Chem. (89) 40, 46.
v. Recklinghausen, Archiv f. path. Anat. Bd. 14.
Rammelsberg, Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. Bd. 64.

Rees, Phil. Magazine Bd. 15.
Schrodt, Landw. Versuchsstation Bd. 19.
Tammann, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 24 S. 343 und Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 12 S. 322.
Wibel, Kolbes Journ. f. prakt. Chem. Bd. 9.
Wildt, Ueber die chem. Zusammensetzung der Knochen etc. Dissertation. Leipzig 1872.
Wilson, Transactions of the Royal Soc. of Ed. Bd. 6.
Zalesky, Med.-chem. Unters. Hoppe-Seyler Bd. 1.